

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: WO9604980A1

Title:

METHOD FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF NITROGEN OXIDES PRESENT
IN THE EXHAUST GAS OF AN INTERNAL-COMBUSTION ENGINE ;

Abstracted Patent: US5785937 ;

Publication Date: 1998-07-28 ;

Inventor(s):

HOFMANN LOTHAR (DE); MATHES WIELAND (DE); NEUFERT RONALD (DE);
SCHOBERT-SCHAEFER DAGMAR (DE) ;

Applicant(s): SIEMENS AG (DE) ;

Application Number: US19970798517 19970210 ;

Priority Number(s): DE19944428329 19940810 ;

IPC Classification: B01D53/94 ;

Equivalents:

CA2197072, EP0775013 (WO9604980), B1, ES2122602T, JP10501460T ;

ABSTRACT:

A method is provided in which the reducing agent, during the starting phase of the internal-combustion engine and during operation with decreasing and, if appropriate, virtually constant exhaust gas temperature, is fed superstoichiometrically in relation to the nitrogen oxide concentration, while taking into account the temperature-dependent storage capacity of a denitration catalytic converter for the reducing agent. The reducing agent is otherwise fed substoichiometrically. In this manner, the catalytic converter is kept at all times at a preferred charge level, so that on one hand it is possible to provide sufficient stored reducing agent for the catalytic conversion and on the other hand it is possible to still have a reducing agent buffer available which avoids slip of the reducing agent. The invention can be used in all internal-combustion engines operated with air excess, such as diesel engines and lean-burn engines.

PCT
INTERNATIONALE ANMELDUNG
INTERNATIONALE ZUSAMMENFASSUNG

WELTORGAN



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

B01D 53/94, 53/86, 53/30

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/04980

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

22. Februar 1996 (22.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE95/00646

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Mai 1995 (16.05.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 28 329.6

10. August 1994 (10.08.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NEUFERT, Ronald [DE/DE]; Adolf-Kolping-Strasse 1, D-96215 Lichtenfels (DE). MATHES, Wieland [DE/DE]; Haydnweg 4, D-96247 Michelau (DE). SCHOBERT-SCHÄFER, Dagmar [DE/DE]; Mußstrasse 54, D-96047 Bamberg (DE). HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Weidnitzer Weg 2, D-96224 Burgkunstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC REACTION OF OXIDES OF NITROGEN IN THE EXHAUST FROM AN INTERNAL-COMBUSTION ENGINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN UMSETZUNG VON IM ABGAS EINES VERBRENNUNGSMOTORS ENTHALTENEN STICKOXIDEN

(57) Abstract

In the catalytic reaction of nitrogen oxides contained in the exhaust gases from an internal-combustion engine operated with an excess of air, a reducing agent must be supplied for the catalytic reaction to take place. This metered addition of reducing agent must be adaptable to the rapidly changing operating conditions in the engine. Up to now, there has been no satisfactory solution to this problem. The invention proposes a method in which the reducing agent is added, in quantities which are greater than stoichiometric with respect to the nitrogen oxide concentration, during the engine-starting phase and during operation at a falling and optionally at essentially constant exhaust-gas temperatures, taking into consideration the temperature-dependent capacity of the denitrogenation catalyst to store reducing agent, the reducing agent being otherwise added in less than stoichiometric quantities. In this way, the catalyst is kept at the preferred level at all times in order to ensure that sufficient stored reducing agent is available for the catalytic reaction and also to provide a reducing-agent buffer, thus avoiding a shortage of reducing agent. The invention is applicable to all internal-combustion engines operated with an excess of air, such as diesel engines and lean-mixtures engines.

(57) Zusammenfassung

Bei der katalytischen Umsetzung von im Abgas eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxiden muß ein für die katalytische Reaktion erforderliches Reduktionsmittel zugeführt werden. Hierbei muß die Reduktionsmittelzudosierung den schnell wechselnden Betriebszuständen eines Verbrennungsmotors gerecht werden können. Diesbezüglich existiert derzeit keine zufriedenstellende Lösung. Hierzu ist erfindungsgemäß ein Verfahren vorgesehen, bei dem das Reduktionsmittel während der Startphase des Verbrennungsmotors und beim Betrieb mit sinkender und gegebenenfalls nahezu konstanter Abgastemperatur unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität eines Denitrations-Katalysators für das Reduktionsmittel überstöchiometrisch im Bezug zur Stickoxidkonzentration zudosiert wird, wobei das Reduktionsmittel ansonsten unterstöchiometrisch zudosiert wird. Auf diese Weise wird der Katalysator jederzeit auf einem bevorzugten Füllstand gehalten, um einerseits ausreichend gespeichertes Reduktionsmittel zur katalytischen Umsetzung bereitstellen zu können und andererseits noch über einen Reduktionsmittelpuffer zu verfügen, wodurch ein Schlupf des Reduktionsmittels vermieden wird. Die Erfindung ist bei allen mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotoren, wie z.B. Dieselmotoren und Magermotoren, einsetzbar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von im Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxiden

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von im Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxiden, bei dem ein Reduktionsmittel in Strömungsrichtung des Abgases vor einem Denitrierungs-Katalysator in
10 das Abgas eingebracht wird.

Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden muß einem die Stickoxide enthaltenden Abgas ein Reduktionsmittel, meist Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Substanz, wie z. B. eine wäßrige Harnstofflösung, zugegeben werden. Das Reduktionsmittel wird zusammen mit den Stickoxiden an
15 einem sogenannten SCR-Katalysator, der meist auf der Basis von Titandioxid mit Zusätzen von Metalloxiden, wie z.B. Vanadium-, Molybdän- und/oder Wolframoxid, besteht, zu umweltunbedenklichem Stickstoff, Sauerstoff und Wasser umgesetzt.
20

Bei einer instationären Betriebsweise des Abgaserzeugers (Motor, Feuerung), wie sie vor allem bei Fahrzeugmotoren auftritt, variieren die Stickoxidkonzentration, der Abgasmassenstrom und die Abgastemperatur in weiten Bereichen. Diese Tatsache stellt eine erhebliche Anforderung an die Dosierstrategie und die Dosiergenauigkeit für das in das Abgas eingebrachte Reduktionsmittel dar.
25

Bei den meisten derzeit bekannten Verfahren zur Dosierung des Reduktionsmittels wird das Reduktionsmittel proportional zum Stickoxidmengenstrom in das Abgas eingebracht. Dabei muß der dem Abgas zugeführte Reduktionsmittelstrom in Relation zur Stickoxidkonzentration deutlich unterstöchiometrisch gewählt
30 werden, um einen Durchbruch des Reduktionsmittels, insbesondere einen Ammoniakdurchbruch, sicher zu vermeiden. Damit
35 wird jedoch die katalytische Aktivität des Katalysators nicht

vollständig ausgenutzt, so daß die grundsätzlich mit dem Katalysator erreichbaren höheren Umsatzraten aufgrund dieser Dosierungsstrategie nicht erreicht werden können.

- 5 Desweiteren ist aus der EP 0 515 857 A1 ein Verfahren bekannt, bei dem das Reduktionsmittel pulsweise überstöchiometrisch zudosiert wird und der Katalysator in den Zeitintervallen zwischen zwei Pulsen "leer" gefahren wird. Auch dieses Verfahren ist mit dem obengenannten Nachteil behaftet.

10

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von im Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxiden anzugeben, mit dem die katalytische Aktivität des Katalysators weitgehendst ausgenutzt
15 und gleichzeitig ein Ammoniakschlupf oberhalb eines tolerierbaren Grenzwertes vermieden wird.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein Reduktionsmittel in Strömungsrichtung des
20 Abgases vor einem Denitrierungs-Katalysator in das Abgas eingebracht wird, wobei das Reduktionsmittel nur während der Startphase des Verbrennungsmotors und beim Betrieb mit sinkender und gegebenenfalls nahezu konstanter Abgastemperatur unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität des Denitrierungs-Katalysators für das Reduktions-
25 mittel überstöchiometrisch im Bezug zur Stickoxidkonzentration zudosiert wird und wobei das Reduktionsmittel ansonsten unterstöchiometrisch zudosiert wird.

- 30 Auf diese Weise wird unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität des Denitrierungs-Katalysators für das Reduktionsmittel, d. h. auch unter Berücksichtigung der maximal im Katalysator speicherbaren Reduktionsmittelmenge, in Betriebsintervallen, in denen der Katalysator bevorzugt
35 Reduktionsmittel speichert, vermehrt Reduktionsmittel zur Einspeicherung aufgrund der überstöchiometrischen Zudosierung angeboten. In den übrigen Betriebsphasen genügt eine gering-

- fällig unterstöchiometrische Zudosierung des Reduktionsmittels, damit zusammen mit gespeichertem und zudosiertem Reduktionsmittel einen vollständiger Stickoxidabbau erreicht wird. Weil der Katalysator auf diese Weise zu jedem Zeitpunkt im
- 5 Bereich eines bevorzugten Füllstandes, der im allgemeinen vom maximalen Füllstand abweicht, gehalten wird, werden besonders hohe Stickoxidumsatzraten erzielt. Gleichzeitig und im besonderen durch die Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität des Katalysators für das Reduk-
- 10 tionsmittel kann der Katalysator aber auch bei einem positiven Lastsprung, was zu einer Erhöhung der Abgastemperatur und damit zu einer Desorption von am Katalysator gespeichertem Reduktionsmittel führt, dieses desorbierte Reduktionsmittel noch entlang des Durchströmungsweges adsorbieren und/oder bei
- 15 der katalytischen Umsetzung verbrauchen. Ein Ammoniakschlupf oberhalb eines tolerierbaren Grenzwertes, der für Ammoniak bei etwa 3 bis 5 ppm liegt, wird auf diese Weise sicher vermieden.
- 20 Zur Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität des Katalysators für das Reduktionsmittel und damit zur Bestimmung der noch vom Katalysator speicherbaren Reduktionsmittelmenge oder der vom Katalysator desorbierenden Reduktionsmittelmenge ist es vorteilhaft, wenn die Temperatur
- 25 des Katalysators prozeßbegleitend erfaßt wird. Dabei kann die Temperatur des Katalysators beispielsweise am Ein- und Ausgang des Katalysators gemessen oder aber auch rechnerisch über eine Messung der Abgastemperatur bestimmt werden.
- 30 Zur Bestimmung des Grades einer unterstöchiometrischen oder einer überstöchiometrischen Zudosierung des Reduktionsmittels ist es zweckmäßig, wenn der aktuelle Füllstand des Katalysators prozeßbegleitend bestimmt wird. Dies kann beispielsweise erfolgen durch eine fortschreitende Aufsummierung der
- 35 Stickoxidmengen und der Reduktionsmittelmengen ausgehend von einem definierten Anfangsfüllstand des Katalysators. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Temperatur des Katalysa-

tors und seiner von der Temperatur abhängenden katalytischen Aktivität erhält man eine relativ genaue Aussage über die Umsatzrate des Katalysators und damit auch über den Verbrauch und die Einspeicherung von Reduktionsmittel im Katalysator.

5

Das Ziel, den Katalysator im Bereich eines bevorzugten Füllstandes zu halten, wird besonders gut erreicht, wenn die vom Verbrennungsmotor emittierte Stickoxidmenge prozeßbegleitend bestimmt wird. Dabei kann die Stickoxidemission des Motors im
10 jeweils aktuellen Betriebspunkt über elektronisch gespeicherte Kennfelder bestimmt werden, indem bestimmte Größen, die den Betriebspunkt eindeutig beschreiben, wie vorzugsweise Drehzahl, Weg der Regelstange der Einspritzpumpe, Abgastemperatur, während des Betriebes am Motor gemessen werden.

15

Aufgrund der Giftigkeit von Ammoniak und der von Ammoniak ausgehenden Geruchsbelästigung wird das Reduktionsmittel im Fahrzeug in Form einer wäßrigen Harnstofflösung mitgeführt, aus der nach erfolgter Dosierung in das Abgas die zur kataly-
20 tischen Umsetzung der Stickoxide benötigte Ammoniakmenge durch Hydrolyse freigesetzt wird. Hierzu wird die wäßrige Harnstofflösung fein verdüst in den Abgasstrom eingebracht und an einem Hydrolysekatalysator zu Ammoniak und Wasserdampf hydrolysiert. Weil es für diesen Hydrolysevorgang und auch
25 für die nachfolgende katalytische Umsetzung der Stickoxide mit Ammoniak eine vom jeweiligen Katalysator und den physikalischen Bedingungen abhängende Mindesttemperatur gibt, ist es zweckmäßig, wenn die überstöchiometrische Zudosierung in der Startphase erst nach Überschreiten einer katalysatorspezifischen
30 Mindesttemperatur erfolgt.

Zur besonders genauen Bestimmung des Füllstandes des Katalysators mit dem Reduktionsmittel können Maßnahmen ergriffen werden, damit der SCR-Katalysator in der Startphase bei Er-
35 reichen der katalysatorspezifischen Mindesttemperatur reduktionsmittelfrei vorliegt. Eine geeignete Maßnahme kann beispielsweise das Ausheizen des Katalysators mit einem Blau-

brenner vor Inbetriebnahme des Verbrennungsmotors sein. Eine weitere Maßnahme kann auch ein sich an den Normalbetrieb anschließender Betrieb im Standgas über eine Dauer weniger Minuten sein. Außerdem kann auch das "Leerfahren" des Katalysators unmittelbar nach dem Start des Verbrennungsmotors oder während des Betriebes des Verbrennungsmotors (hierbei beschränkt wenige Ausnahmen) vorgesehen sein. Prinzipiell kann auch eine Kombination der genannten Maßnahmen vorgesehen sein.

10

Um den Abgasstrom von unerwünschten und bei einer unvollständigen Hydrolyse entstehenden Folgeprodukten des Harnstoffs, wie z. B. Cyanursäure, freizuhalten, ist es zweckmäßig, wenn die Zudosierung bei Unterschreitung der katalysatorspezifischen Mindesttemperatur unterbrochen wird. Die Verarmung des Katalysators an Reduktionsmittel während einer solchen Phase kann im Anschluß bei Überschreiten der katalysatorspezifischen Mindesttemperatur wieder durch eine überstöchiometrische Zudosierung aufgefangen werden.

20

Eine besonders sichere Vermeidung eines nicht tolerierbaren Reduktionsmittelschlupfes wird erreicht, wenn die überstöchiometrische Zudosierung beim Betrieb mit sinkender Abgastemperatur erst nach einer tatsächlich erfolgten Temperaturabsenkung am Katalysator erfolgt. Erst dann ist nämlich der Katalysator in der Lage, aufgrund seiner mit sinkender Temperatur zunehmenden Speicherkapazität tatsächlich Reduktionsmittel einzuspeichern.

30 Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Figuren näher erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1 in qualitativer Darstellung typische Verläufe der gespeicherten Ammoniakkonzentration C_{NH_3} in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur T_{kat} ; und

35

Figur 2 in schematischer Darstellung die Abgasleitung eines mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotors.

In Figur 1 erkennt man eine strichpunktierte Linie 1 und eine punktierte Linie 2. Die Linie 1 repräsentiert das maximale Speichervermögen eines SCR-Katalysators 20 bei einer überstöchiometrischen Zudosierung eines Reduktionsmittels 26, hier einer wäßrigen Harnstofflösung, die zu Wasser und Ammoniak hydrolysiert. Die Linie 2 repräsentiert das maximale Speichervermögen des SCR-Katalysators 20 für den bei der Hydrolyse entstehenden Ammoniak bei einer geringfügig unterstöchiometrischen Zudosierung des Reduktionsmittels 26 im Bezug zu der im Abgas 16 vorherrschenden Stickoxidkonzentration.

Bei der Inbetriebnahme eines Verbrennungsmotors 10 mit in der Abgasleitung 12 nachgeschalteter Katalysatoreinheit 14, die im hier vorliegenden Fall der Reihe nach aus einem Hydrolysekatalysator 18, dem SCR-Katalysator 20 und einem Oxidationskatalysator 22 besteht, heizt sich die Katalysatoreinheit 14 infolge der vom Abgas 16 übertragenen Wärme zunächst auf eine katalysatorspezifische Mindesttemperatur T_0 auf. Ab dieser Temperatur T_0 wird eine vollständige Hydrolyse der wäßrigen Harnstofflösung im Hydrolysekatalysator 18 erreicht. Gleichzeitig setzt meist oberhalb dieser Mindesttemperatur T_0 auch die katalytische Reaktion der Stickoxide mit dem bei der Hydrolyse entstandenen Ammoniak mit akzeptablen Umsatzraten ein. Man befindet sich zu diesem Betriebspunkt in der Startphase am Punkt S. Bei Erreichen der Mindesttemperatur T_0 setzt nun eine überstöchiometrische Zudosierung der wäßrigen Harnstofflösung und damit eine überstöchiometrische Zudosierung des Ammoniaks in das Abgas ein, so daß sich ein Verlauf gemäß der Linie a ergibt. Mit Erreichen des Punktes A ist ein bevorzugter Füllstand des SCR-Katalysators 20 mit Ammoniak erreicht, so daß nun die überstöchiometrische Zudosierung der Harnstofflösung auf eine geringfügig unterstöchiometrische Zudosierung zurückgenommen wird. Während dieser überstöchiometrischen Dosierung werden die vom SCR-Katalysator 20 verbrauchten Ammoniakmengen und die dem Abgas zudosierten Harnstoffmengen aufsummiert und bei Kenntnis des

Temperaturverlaufs der spezifischen Speicherkapazität des SCR-Katalysators 20 und seiner absoluten Speicherkapazität das Erreichen des Punktes A erkannt. Es findet also eine prozeßbegleitende Bestimmung der Katalysatortemperatur und
5 eine prozeßbegleitende Bilanzierung von Stickoxidmengen, verbrauchtem Ammoniak und eingespeichertem Ammoniak statt.

Bei einem weiteren Betrieb des Verbrennungsmotors mit einer Erhöhung der Katalysatortemperatur stellte sich ein Verlauf
10 der gemäß der Kurve b in Richtung zum Punkt B ein. Das Reduktionsmittel wird während dieses Betriebsintervalls geringfügig unterstöchiometrisch zudosiert. Eine Annäherung an die Linie 2 findet aufgrund der Temperaturerhöhung nicht statt, weil diese Temperaturerhöhung von einer Desorption des Reduk-
15 tionsmittels infolge der mit steigender Temperatur abnehmenden Speicherkapazität begleitet wird.

Wird der Verbrennungsmotor 10 daran anschließend mit weitgehend gleichbleibender Last betrieben, so bleibt auch die Katalysatortemperatur weitgehend konstant. Infolge der geringfügig unterstöchiometrischen Zudosierung des Reduktionsmittels entleert sich der Katalysator nun gemäß der Kurve c in
20 Richtung auf den Punkt C zu, der auf der Linie 2 liegt.

25 An dieser Stelle der Dosierungsstrategie kann in Abhängigkeit von dem sich an diesen Punkt anschließenden Betriebszustand des Verbrennungsmotors 10 auf verschiedene Arten fortgefahren werden. Eine erste Alternative besteht darin, den SCR-Katalysator 20 durch eine überstöchiometrische Zudosierung entlang der in umgekehrter Richtung zur Kurve c verlaufenden
30 Kurve g wieder aufzufüllen und die überstöchiometrische Zudosierung bei Erreichen des Punkt G, der mit dem Punkt B identisch ist, abubrechen und fortwährend wieder geringfügig unterstöchiometrisch zuzudosieren.

35 Drei weitere Alternativen sind gemäß den Verläufen der Kurven e, f und h vorgesehen. Diese Alternativen sind durch einen

Betriebszustand mit fallender Katalysatortemperatur charakterisiert. Aufgrund der mit fallender Katalysatortemperatur zunehmenden Speicherkapazität des SCR-Katalysators 20 für Ammoniak ist es das Ziel einer daraufhin erfolgenden überstöchiometrischen Zudosierung des Reduktionsmittels 26, sich im Verlaufe des Temperaturabfalls wieder möglichst nahe an den Verlauf gemäß der Linien b und l anzunähern. Das Erreichen der Punkte E und F, die nahe oder auf der Linie b liegen, wird von einer Kontrolleinheit 32 registriert, die den Füllstand des SCR-Katalysators 20 mit dem Reduktionsmittel 26 zu jedem Betriebszeitpunkt bestimmt. Ein Sonderfall dieser drei genannten Alternativen ergibt sich, wenn gemäß der Linie h zudosiert und der Punkt H bei der katalysatorspezifischen Mindesttemperatur T_0 erreicht wird.

Bei einem weiteren Absenken der Temperatur gemäß der Linie i zum Punkt I hin wird die Zudosierung unterbrochen und erst wieder aufgenommen, wenn der Punkt H wieder erreicht wird. Bei Wiedererreichen des Punktes H kann daraufhin bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung des SCR-Katalysators 20 gemäß der Kurve k überstöchiometrisch zudosiert werden, bis ein Punkt K erreicht ist. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung des Katalysators wird infolge der dann einsetzenden unterstöchiometrischen Zudosierung ein Verlauf der Kurven l und b erreicht, so daß der vorgesehene Füllstandsverlauf erneut beschritten wird.

Eine fünfte Alternative bezüglich des Verfahrens ausgehend vom Punkt C stellt die Kurve m dar. So ist es hier vorgesehen, im Anschluß an einen Normalbetrieb des Verbrennungsmotors 10 mit der Zudosierung ganz auszusetzen, wenn sich innerhalb einer Zeitspanne weniger Minuten ein Ende des Betriebes absehen läßt. Auf diese Weise kann beispielsweise der Verbrennungsmotor 10 noch im Leerlauf weiter betrieben werden, bis der SCR-Katalysator 20 vollständig reduktionsmittelfrei "gefahren" ist. Dabei muß die Kurve m nicht zwingend im Punkt S enden, sondern kann die Abszisse auch bei einer höhe-

ren oder niedrigeren Temperatur als der Mindesttemperatur T_0 erreichen.

Aufgrund des vorstehend erläuterten Verfahrens werden bei einem derart mit dem Reduktionsmittel, hier Ammoniak, beaufschlagten SCR-Katalysator 20 zu jedem Betriebszeitpunkt besonders hohe Umsatzraten für die im Abgas des Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxide erreicht. Dies wird erreicht, weil zu jedem Betriebszeitpunkt eine ausreichend große Ammoniakmenge im Katalysator gespeichert ist und dort mit vom Katalysator adsorbierten Stickoxiden katalytisch umgesetzt werden kann. Gleichzeitig ist der SCR-Katalysator 20 aufgrund des vorgesehenen Verfahrens aber auch jederzeit in der Lage, die aufgrund einer sprunghaften Temperaturerhöhung des SCR-Katalysators 20 vom SCR-Katalysator 20 desorbierten Ammoniakmengen wieder einzuspeichern, weil der bevorzugte Füllstand von dem maximal erreichbaren Sättigungsfüllstand des SCR-Katalysators abweicht. Hierdurch wird ein Schlupf des Reduktionsmittels während solcher Betriebszustände sicher vermieden.

Figur 2 zeigt in schematischer Darstellung den mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotor 10 und eine daran angeschlossene Abgasleitung 12, in die eine Katalysatoreinheit 14 eingebaut ist. Die Katalysatoreinheit 14 umfaßt in Strömungsrichtung des Abgases 16 den Hydrolysekatalysator 18, den SCR-Katalysator 20 und den Oxidationskatalysator 22. In Strömungsrichtung des Abgases vor der Katalysatoreinheit 14 ist ein einstellbares Eindüsventil 24 für eine wäßrige Harnstofflösung 26 vorgesehen, die aus einem Reduktionsmitteltank 28 über eine Reduktionsmittelzuführungsleitung 30 gefördert wird.

Außerdem ist eine Kontrolleinheit 32 vorgesehen, die eine Mikroprozessoruntereinheit 34 und ein Diskettenlaufwerk 36 umfaßt. Die Kontrolleinheit 32 erfaßt während des Betriebes des Verbrennungsmotors 10 über einen Eingang E1 die mit einer Meßstelle 38 gemessene Temperatur des SCR-Katalysators 20 und

über einen Eingang E2 mittels einer Meßstelle 40, die mehrere Sensoren umfassen kann, die betriebsrelevanten Daten des Verbrennungsmotors 10. Aus diesen Daten werden mittels der Mikroprozessoruntereinheit 34 die vom Motor 10 erzeugten Stickoxidmengen bestimmt. Gleichzeitig wird der Betriebszustand des SCR-Katalysators 20 bezüglich seiner katalytischen Aktivität und seiner spezifischen Speicherkapazität bestimmt.

Die hierzu benötigten betriebsrelevanten Daten des SCR-Katalysators 20 können beispielsweise über das Diskettenlaufwerk 36 in der Kontrolleinheit 32 implementiert werden. Die Stickoxidmenge wird über in der Kontrolleinheit 32 gespeicherte Kennfelder bestimmt, indem die Motordrehzahl, der Weg der Regelstange der Einspritzpumpe und die Abgastemperatur während des Betriebes am Motor 10 mittels der Meßstelle 40 gemessen werden. In Abhängigkeit von der vom Motor 10 erzeugten Stickoxidmenge und dem Betriebszustand des SCR-Katalysator steuert die Kontrolleinheit 32 über einen Ausgang A1 das Ein-
düsventil 24 für die wäßrige Harnstofflösung in der zu der
Figur 1 beschriebenen Weise. Die in das Abgas 16 eingebrachte Harnstofflösung hydrolysiert in dem Hydrolysekatalysator 18 zu Ammoniak und Wasser. Der auf diese Weise freigesetzte Ammoniak wird am SCR-Katalysator 20 ebenso wie die im Abgas 16 enthaltenen Stickoxide absorbiert und reagiert dort katalytisch mit den Stickoxiden zu Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Noch im Abgas enthaltene Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid sowie ein möglicherweise aufgrund eines Betriebsfehlers auftretender Ammoniakschlupf werden im nachgeschalteten Oxidationskatalysator 22 beseitigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von im Abgas (16) eines Verbrennungsmotors (10) enthaltenen Stickoxiden, bei
5 dem ein Reduktionsmittel (26) in Strömungsrichtung des Abgases (16) vor dem Denitrierungs-Katalysator (20) in das Abgas (16) eingebracht wird, wobei das Reduktionsmittel (26) nur während der Startphase des Verbrennungsmotors (10) und beim
10 Betrieb mit sinkender und gegebenenfalls nahezu konstanter Abgastemperatur unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Speicherkapazität des Katalysators (20) für das Reduktionsmittel (26) überstöchiometrisch im Bezug zur Stickoxidkonzentration zudosiert wird und wobei das Reduktionsmittel (26) ansonsten unterstöchiometrisch zudosiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur des Katalysators (20) prozeßbegleitend erfaßt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der aktuelle Füllstand des Katalysators (20) prozeßbegleitend bestimmt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die vom Verbrennungsmotor (10) emittierte Stickoxidkonzentration prozeßbegleitend bestimmt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die überstöchiometrische Zudosierung in der Startphase erst nach Überschreiten einer katalysatorspezifischen Mindesttemperatur (T_0) erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Maßnahmen
ergriffen werden, damit der Katalysator (20) in der Start-
phase bei Erreichen der katalysatorspezifischen Mindest-
5 temperatur (T_0) reduktionsmittelfrei vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Zudo-
sierung bei Unterschreitung der katalysatorspezifischen Min-
10 desttemperatur (T_0) unterbrochen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die über-
stöchiometrische Zudosierung beim Betrieb mit sinkender Ab-
15 gastemperatur erst nach einer tatsächlichen erfolgten Tempe-
raturabsenkung am Katalysator (20) erfolgt.

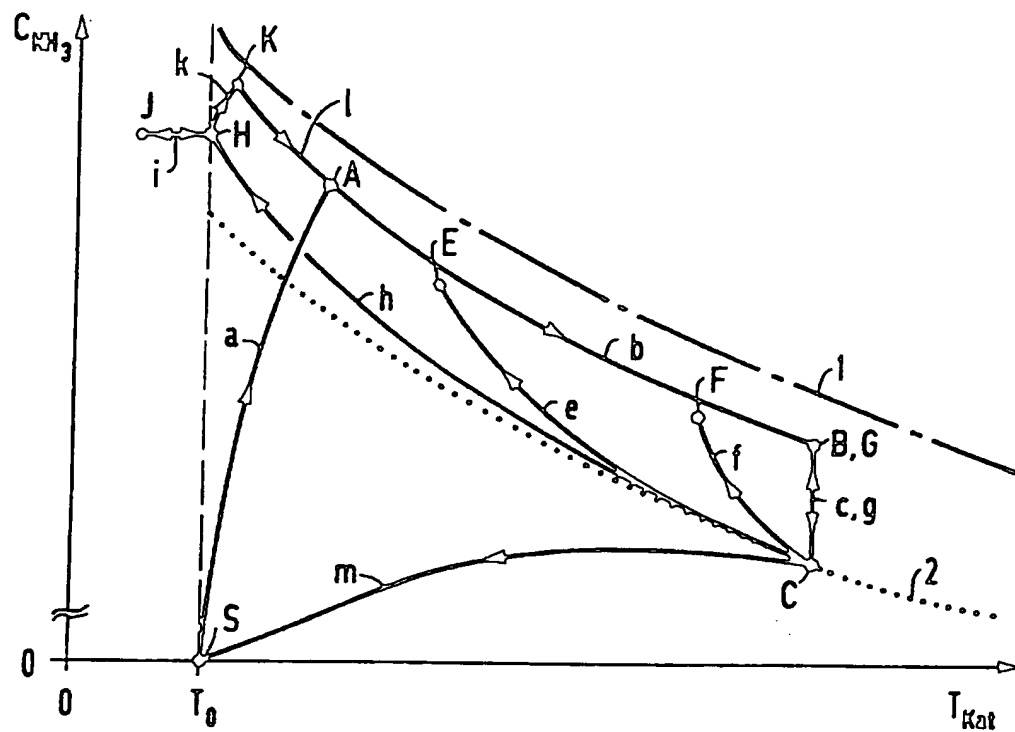


FIG 1

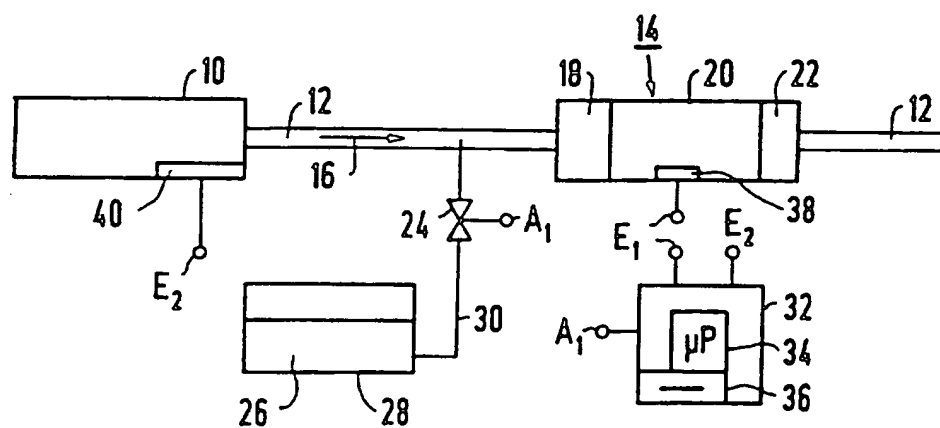


FIG 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No
PCT/DE 95/00646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/94 B01D53/86 B01D53/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE-C-42 17 552 (MERCEDES-BENZ AG) 19 August 1993 see the whole document ---	1-3
A	DE-A-42 37 705 (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH) 11 May 1994 see the whole document ---	1,2,4,5, 7
A	EP-A-0 554 766 (BASF AG ET AL.) 11 August 1993 see the whole document ---	1-4
A	EP-A-0 555 746 (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 18 August 1993 see claims 17-19; figure 1 ---	1,2,4,7
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 1995

Date of mailing of the international search report

1 3. 09. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No
PCT/DE 95/00646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP-A-0 362 483 (DEGUSSA AG) 11 April 1990 see the whole document ---	1,2,4
A	DE-A-36 15 021 (RUHRGAS AG) 5 November 1987 see the whole document ---	1,4,7
A	DE-A-33 37 793 (L&C STEINMÜLLER GMBH) 2 May 1985 see the whole document ---	1,2,4
A	DE-A-37 21 572 (JENBACHER WERKE AG) 11 February 1988 see the whole document -----	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 95/00646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-4217552	19-08-93	FR-A- 2691645 GB-A- 2267365 US-A- 5369956	03-12-93 01-12-93 06-12-94
DE-A-4237705	11-05-94	NONE	
EP-A-554766	11-08-93	DE-A- 4203219	12-08-93
EP-A-555746	18-08-93	DE-A- 4203807	12-08-93
EP-A-362483	11-04-90	DE-A- 3825206 JP-A- 2068119 US-A- 4963332	01-02-90 07-03-90 16-10-90
DE-A-3615021	05-11-87	NONE	
DE-A-3337793	02-05-85	JP-A- 60102921 NL-A- 8403184 US-A- 4565679 US-A- 4681746	07-06-85 17-05-85 21-01-86 21-07-87
DE-A-3721572	11-02-88	AT-B- 385915	10-06-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ionales Aktenzeichen
PCT/DE 95/00646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D53/94 B01D53/86 B01D53/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE-C-42 17 552 (MERCEDES-BENZ AG) 19. August 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-3
A	DE-A-42 37 705 (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH) 11. Mai 1994 siehe das ganze Dokument ---	1, 2, 4, 5, 7
A	EP-A-0 554 766 (BASF AG ET AL.) 11. August 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	EP-A-0 555 746 (MAN NUTZFAHRZEUGE AG) 18. August 1993 siehe Ansprüche 17-19; Abbildung 1 ---	1, 2, 4, 7
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.09.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eijkenboom, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00646

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP-A-0 362 483 (DEGUSSA AG) 11.April 1990 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4
A	DE-A-36 15 021 (RUHRGAS AG) 5.November 1987 siehe das ganze Dokument ---	1,4,7
A	DE-A-33 37 793 (L&C STEINMÜLLER GMBH) 2.Mai 1985 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4
A	DE-A-37 21 572 (JENBACHER WERKE AG) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-C-4217552	19-08-93	FR-A- 2691645 GB-A- 2267365 US-A- 5369956	03-12-93 01-12-93 06-12-94
DE-A-4237705	11-05-94	KEINE	
EP-A-554766	11-08-93	DE-A- 4203219	12-08-93
EP-A-555746	18-08-93	DE-A- 4203807	12-08-93
EP-A-362483	11-04-90	DE-A- 3825206 JP-A- 2068119 US-A- 4963332	01-02-90 07-03-90 16-10-90
DE-A-3615021	05-11-87	KEINE	
DE-A-3337793	02-05-85	JP-A- 60102921 NL-A- 8403184 US-A- 4565679 US-A- 4681746	07-06-85 17-05-85 21-01-86 21-07-87
DE-A-3721572	11-02-88	AT-B- 385915	10-06-88